

[JP,10-324847,A]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the synthetic coating material which conventional synthetic coating material has, which was chemical and whose mechanical properties improved further.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, the synthetic coating material containing a synthetic resin like thermoplastics or thermosetting resin as a film forming agent is used widely in various fields. Mechanical properties, such as adhesion to the substrate of chemical nature, such as resistance over the various characteristics which the coat formed by this synthetic coating material reveals, for example, medicine etc., and a coat, become settled with the characteristic of the used film forming agent.

[0003]In order to raise further the various characteristics of the coat in synthetic coating material, various additive agents, such as a plasticizer and a bulking agent, are blended into the paint with the synthetic resin used as a film forming agent, but. Especially bulking agents, such as silica and alumina, are the chemical and ingredients of synthetic coating material important as a reforming material of mechanical properties also in these.

[0004]It not only blends silica, alumina, etc. as a bulking agent, but, The epoxy resin coating which uses as a film forming agent the prepolymer which combined these with the glycidyl ether type epoxy resin chemically is known (refer to international publication number WO90/08168 and "piping and a device", the August, 1996 item, the 8-12th page, and 3 happy plan companies). If this epoxy resin coating is made to react under existence of an amine system hardening agent, three-dimensional crosslinking reaction will be caused, a firm coat with viaduct density is formed, and raising said various characteristics more by that cause is known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]When various additive agents are blended in order to raise the various characteristics which the coat of synthetic coating material has, according to the kind and loadings of an additive agent, a product price will rise so that naturally. When the silica of a heavy price, alumina also including the especially above-mentioned epoxy resin coating, etc. are blended, the margin of increase of a product price becomes large, and a big burden will be forced upon a consumer. Therefore, the user [in

/ in maintaining the product price, while raising reducing the product price while maintaining or raising the outstanding various characteristics which the various synthetic coating material which makes epoxy resin coating the start has, and outstanding various characteristics / various fields] is anxious.

[0006]The purpose of this invention is as follows.

or [in various synthetic coating material / chemical and raising mechanical properties etc. more] -- or maintain as it is.

Provide the synthetic coating material to which a product price can be maintained or reduced.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, the invention according to claim 1 provides synthetic coating material (henceforth "the 1st invention"), wherein zeolite powder contains further in synthetic coating material which contains a synthetic resin as a film forming agent.

[0008]In order to attain the above-mentioned purpose, synthetic coating material is a thing of an organic solvent system, and the invention according to claim 2 provides the synthetic coating material according to claim 1 with which zeolite powder is dried.

[0009]In order to attain the above-mentioned purpose, the invention according to claim 3 provides further the synthetic coating material according to claim 1 or 2 which metal oxide powder contains.

[0010]In order to attain the above-mentioned purpose, the invention according to claim 4, Epoxy resin coating (henceforth "the 2nd invention"), wherein drying zeolite powder contains further in epoxy resin coating with which a glycidyl ether type epoxy resin and metal oxide powder contain a prepolymer which it comes to combine chemically as a film forming agent is provided.

[0011]In order to attain the above-mentioned purpose, the invention according to claim 5 provides the epoxy resin coating according to claim 4 whose metal oxide powder is silica powder or alumina powder.

[0012]In telling "synthetic coating material of this invention" to below, it uses in a meaning containing synthetic coating material of the 1st invention, and epoxy resin coating of the 2nd invention.

[0013]

[Embodiment of the Invention]First, the 1st invention is explained. The synthetic coating material of the 1st invention may contain a synthetic resin as a film forming agent, and any of an organic solvent system and a drainage system may be sufficient as it. As such synthetic coating material, phenolic coating, alkyd resin coating, Amino alkyd resin paint, acrylic resin coating, vinyl chloride resin coating, A silicone coating, a fluorocarbon resin coating, unsaturation plastic paint like unsaturated polyester resin, epoxy resin coating, a urethane resin paint, emulsion paint, water soluble resin paints, these denaturation things, etc. can be mentioned.

[0014]In the synthetic coating material of the 1st invention, zeolite powder contains further. The zeolite used by the 1st invention is the nature or composite crystalline hydrous aluminosilicate called a zeolite, the three-dimensional network is made, and an alkaline metal, alkaline-earth metals, and a water molecule are contained in the countless hole. In the 1st invention, in blending zeolite powder with the synthetic coating material

of an organic solvent system, even if zeolite powder causes [that it continues being a moisture state and] hardening inhibition or compares and hardens, it crawls and the problem of bulging, a float, etc. arises in a coat. Therefore, in blending zeolite powder with the synthetic coating material of an organic solvent system, it uses the zeolite powder always dried by suitable means, such as heating. As well as this drying zeolite powder being a thing in the state where moisture is not included at all, the thing in the state where water reducing was carried out is also included even to such an extent that said problem is not generated. When blending zeolite powder with the synthetic coating material of a drainage system, it may be hydrous zeolite powder or may be drying zeolite powder.

[0015]Although about 0.1-50 micrometers is usually preferred as for the particle diameter of the zeolite powder used by the 1st invention, it is not limited to this range. For example, it adjusts so that unevenness may not usually arise in a paint film surface, and it may become less than coat thickness, but when doing more than the 2 times coating of, it can be dared to form unevenness in the lower layer surface, and can also make as [heighten / improve ***** of a lower layer and the upper layer and / associative strength]. In addition to this, scattered reflection of the light can be carried out and it can also make as [arise / in the outermost layer / unevenness] for the purposes, such as acquiring a lusterless effect. Therefore, when [these] like, the particle diameter of zeolite powder can be adjusted to the particle diameter of the request besides said range exceeding coat thickness.

[0016]Although the loadings of the zeolite powder in the synthetic coating material of the 1st invention are suitably chosen according to the kind and use of a paint, they are usually five to 70 weight section preferably one to 100 weight section to the synthetic-coating-material whole quantity used as the candidate for combination.

[0017]Metal oxide powder can be made to contain as an additive agent to the above-mentioned synthetic coating material in the 1st invention. As this metal oxide powder, although powder, such as silica, alumina, magnesia, a titania, antimony oxide, a zinc oxide, iron oxide, and molybdenum oxide, can be mentioned, silica powder, alumina powder, and magnesia powder are preferred also in these. Although the particle diameter of such metal oxide powder differs according to the kind and use of a paint, it is usually about 1-10 micrometers.

[0018]The loadings in particular of the metal oxide powder in the synthetic coating material of the 1st invention are not restricted, and its about 20 to 80 weight section is usually preferred to synthetic resin weight 100 weight section which is a film forming agent.

[0019]Next, the 2nd invention is explained. The epoxy resin coating of the 2nd invention contains the prepolymer with which it comes to combine a glycidyl ether type epoxy resin and metal oxide powder chemically as a film forming agent.

[0020]The prepolymer used as a film forming agent can be obtained with the following manufacturing method, for example according to the statement of Examples 1-5 of international publication number WO90/08168. First, the glycidyl ether type epoxy resin and catalyst of low molecular weight are supplied to a reaction vessel, and it is made to react under heating. Next, metal oxide powder is invested in a reaction vessel, heating is continued, stirring, a reaction is terminated after the time required, and a prepolymer is obtained.

[0021]As a glycidyl ether type epoxy resin of low molecular weight used in manufacture of this prepolymer, diglycidyl ether of resorcinol, diglycidyl ether of bisphenol A, etc. can be mentioned. As a catalyst, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, etc. can be mentioned. Although what was used by the 1st invention, and the same thing can be mentioned as metal oxide powder, silica powder, alumina powder, and magnesia powder are preferred also in them.

[0022]As epoxy resin coating which contains such a prepolymer as an object for coat formation, the various products C2033 known as trade name cera pro textile (NIKKEKO, Inc.), for example, cera pro textile, and C2131 can be mentioned.

[0023]In the epoxy resin coating of the 2nd invention, zeolite powder contains further. The thing of the 1st invention and the same thing can be used as this zeolite powder. The loadings of the zeolite powder in the 2nd invention are 30 to 50 weight section especially preferably five to 70 weight section preferably one to 100 weight section to epoxy-resin-coating 100 weight section used as the candidate for combination.

[0024]The ingredient usually blended with the synthetic coating material of this invention at synthetic coating material other than each above-mentioned ingredient, For example, organicity or an inorganic pigment, a drier, a polymerization catalyst, a wetting agent, a pigment agent, A flooding inhibitor, a paints antissettling agent, a thickener, a CHIKISOTOROPIKKU agent, It hangs down and a stop agent, a leveling agent, a defoaming agent, a crawling inhibitor, a floating inhibitor, a plasticizer, an anti-skinning agent, an excoriation inhibitor, an antiblocking agent, an ultraviolet ray absorbent, an antiseptic, an antifungal agent, and a dilution solvent can be blended.

[0025]In a paint, it can remain as it is, or it can supply to a solvent etc., and the synthetic coating material of this invention can obtain water or drying zeolite powder by carrying out dispersion mixing.

[0026]When using the synthetic coating material of this invention, publicly known coating methods, such as the spray applying method, brush painting, and a roller-coating method, are applicable. If needed, degreasing treatment can be carried out, the surface roughening by sandblast treatment etc., etc. can be pretreated to the surface of a coating object, and also ground paint can also be carried out by a primer etc.

[0027]Since the zeolite contained in the synthetic coating material of this invention has multi-direction physique child-like structure, at the time of coat formation, it is presumed to be what each Si atom of said lattice combines with the side chain of synthetic coating material, etc. Although the polymer which forms a coat is line structure, the case of the synthetic coating material corresponding to claims 1 thru/or 3, for example, VCM/PVC system plastic paint, By making zeolite contain, Si atom in zeolite is presumed sure enough to be a thing in which three-dimensional network structure is made to form among said liner polymer in a cross linking agent role. In the case of epoxy resin coating or a urethane resin paint, the coat of three-dimensional network structure is formed from the first, but combination of Si atom in zeolite is added to this, and that in which more high-density three-dimensional network structure is formed is presumed. As having explained also in the synthetic coating material corresponding to claim 5 or 4, for example, the column of a Prior art, That by which much more high-density three-dimensional network structure is formed by cross linking agent operation of Si atom in zeolite in the case of the epoxy resin coating which uses as a film forming agent the prepolymer which combined silica, alumina, etc. with the glycidyl ether type epoxy resin

chemically is presumed.

[0028]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example explains this invention in more detail.

[0029] As opposed to the two-component type epoxy resin coating (bisphenol A diglycidyl ether; room-temperature-setting type) of example 1 marketing, It adds and mixes, after distributing the zeolite powder (what adjusted the particle diameter of commercial permutite to 1-50 micrometers) in which the quantity used as 40 % of the weight carried out dehydrating treatment beforehand in the thinner of the quantity which will be 10 % of the weight to said epoxy resin coating, Epoxy resin coating was obtained as synthetic coating material of this invention.

[0030] This epoxy resin coating was twice applied to degreasing and the stainless plate which carried out surface roughening by brush painting, and was used as it, and it was neglected at ordinary temperature, and was made to harden thoroughly (an amine system hardening agent is used.). Coat about 250 micrometers in thickness It was made to apply and harden similarly using the commercial epoxy resin coating described above as the comparative example 1 (coat about 250 micrometers in thickness). As a result, in adhesion (JISK5400-1990, 8.7 bond strength) and hardness (pencil hardness; JISK5400-1990, 8.4.1 testing-machine method), the numerical value was improving substantially as the direction of the coat formed by the epoxy resin coating of this invention showed in the following table 1.

[0031]

[Table 1]

	比較例 1	実施例 1
密着性 (N/cm ²)	8	15
硬度	2 H	4 H

[0032] Thus, about the reason whose mechanical properties of the coat formed by the epoxy resin coating of this invention improved substantially, it is presumed at the time of hardening that it is because three-dimensional crosslinking reaction arose between Si atom of zeolite and the oxirane group of an epoxy resin with the hardening reaction.

[0033] After making thinner distribute the zeolite powder (particle diameter of 1-50 micrometers) and silica powder (particle diameter of 1-10 micrometers) which carried out dehydrating treatment beforehand to the commercial epoxy resin coating used in example 2 Example 1, it added and mixed and epoxy resin coating was obtained as synthetic coating material of this invention. The zeolite powder of the loadings to epoxy resin coating is 40 % of the weight, and silica powder was made into 40 % of the weight.

[0034] After making thinner distribute the zeolite powder (particle diameter of 1-50 micrometers) and silica powder (particle diameter of 1-10 micrometers) which carried out dehydrating treatment beforehand to the commercial epoxy resin coating used in example 3 Example 1, it added and mixed and epoxy resin coating was obtained as synthetic coating material of this invention. The zeolite powder of the loadings to epoxy resin coating is 50 % of the weight, and silica powder was made into 30 % of the weight.

[0035] When the coat was formed like Example 1 using the epoxy resin coating of Examples 2 and 3 and the hardness and adhesion were measured, the thing of Example 1 and the result more than equivalent were obtained. At the time of hardening, this is

presumed to be because for three-dimensional crosslinking reaction to have arisen with the hardening reaction between the oxirane group in an epoxy resin, silica, and Si atom of zeolite. Therefore, it became clear from the result of Examples 1-3 that cheap zeolite can be substituted for a part or all of expensive silica that was used as an additive agent of epoxy resin coating.

[0036]After adding the zeolite powder with a particle diameter of 0.1-50 micrometers and silica which this was made to distribute in thinner, using trade name EPO TOTO YD-128 (Tohto Kasei Co., Ltd.; room-temperature-setting type) as example 4 epoxy resin coating, it mixed and two-component epoxy resin coating was obtained. The presentation of this epoxy resin coating used the presentation of the ingredient except zeolite powder as 50 % of the weight of epoxy resins, 40 % of the weight of silica powder, and 10 % of the weight of thinner, and zeolite powder used the quantity which will be 40% of the weight to these entire weight. What carried out dehydrating treatment beforehand was used for zeolite powder.

[0037]Thinner was added to comparative example 2 epoxy resin coating (trade name EPO TOTO YD-128), and two-component epoxy resin coating was obtained. The presentation of this epoxy resin coating was used as 50 % of the weight of epoxy resins, 40 % of the weight of silica powder, and 10 % of the weight of thinner.

[0038]It examined by the chemical and method following about mechanical properties using the epoxy resin coating of example of examination 1 Example 4, and the comparative example 2.

[0039](Test method) After mixing the epoxy resin coating of Example 4 and the comparative example 2 with about 10% of the weight of an amine system hardening agent (trade name G-645; Tohto Kasei Co., Ltd.), it applied to the surface of the stainless plate which carried out degreasing treatment twice by brush painting. Then, made it dry for five days at ordinary temperature, it was made to harden thoroughly, and the test panel was obtained. The coat thickness at this time was about 250 micrometers. Chemical resistance, adhesion, hardness, and heat resistance were examined about these. A result is shown in Table 2.

[0040](Chemical resistance) Change when each test panel is immersed at ordinary temperature for 24 hours into a 50% sodium hydroxide solution and a 98% sulfuric acid solution was observed. After neglecting a judgment for 2 hours immediately after it takes out a test panel and, it is observed by viewing, It blisters to the coat of a test panel, and a crack, peeling, a hole, and softening are not accepted to it, but there are no coloring and muddiness of immersion fluid in it, the case where neither change of gloss nor the grade of discoloration was large was made to have no abnormalities compared with the specimen before an examination, and the case where it corresponded to any one or more was made into those with disordered.

(Adhesion) It asked with JISK5400-1990 and 8.7 bond strength.

(Hardness) It measured by JISK5400-1990 and a 8.4.1 testing-machine method.

[0041]

[Table 2]

comparative example 2 example 4 chemical resistance 50%NaOH -- unusual -- carrying out unusual -- carrying out Those with 98% H_2SO_4 disordered unusual -- carrying out -- adhesion (N/cm^2) -- 10 18 hardness 3H 5H[0042]In chemical resistance, adhesion, and hardness, the direction of the coat obtained by the epoxy resin coating of Example 4

containing zeolite powder was [passage clear from the result of Table 2] excellent compared with the case of the comparative example 2 which does not contain zeolite powder. Therefore, in the epoxy resin coating which contains a prepolymer as an object for coat formation, it became clear from this result that cheap zeolite powder can be used as an extender.

[0043]The prepolymer used as a film forming agent given in synthetic example 1 claim 4 was manufactured by the following method. First, 2724 g of liquefied diglycidyl ether and 4.09 g of 2-ethyl-4-methylimidazole (catalyst) of resorcinol were put into the reaction vessel provided with the flue system and the high-speed-stirring machine. Next, it stirred, carrying out temperature up to 80 **. After becoming 80 **, the silica powder 3405g with a mean particle diameter of 4 micrometers was added in the reaction vessel. Next, it heated at 150 ** for 3 hours, stirring at 3000 rpm. After the solution discolored, heating was suspended, and also stirring was continued for 1 hour. Then, the reactant was taken out and the target prepolymer was obtained.

[0044]The prepolymer used as a film forming agent given in synthetic example 2 claim 4 was manufactured by the following method. First, 2724 g of liquefied diglycidyl ether and 4.09 g of 2-ethyl-4-methylimidazole (catalyst) of bisphenol A were put into the reaction vessel provided with the flue system and the high-speed-stirring machine. Then, the target prepolymer was obtained like the synthetic example 1.

[0045]The example 5 trade-name cera pro textile C2033 (two-component room-temperature-setting type epoxy resin coating; the prepolymer which is equivalent to the synthetic example 1 or 2 as a film forming agent is contained) is used, After adding zeolite powder with a particle diameter of 0.1-50 micrometers which this was made to distribute in thinner, it mixed and two-component epoxy resin coating was obtained. The presentation of this epoxy resin coating was used as 50 % of the weight of epoxy resins, 40 % of the weight of zeolite powder, and 10 % of the weight of thinner. What carried out dehydrating treatment beforehand was used for zeolite powder. When examined by forming the coat of the same thickness like the example 1 of an examination about this paint, chemical resistance (98% sulfuric acid solution etc.) is changeless, and their adhesion improved. Although the cera pro textile C2033 is the hardness 9H and it is the product which has obtained the evaluation which excelled beyond the limit of measurement as having no abnormalities also to various medicine, Evaluation also with a paint of Example 5 equivalent to this cera pro textile C2033 is obtained, and intensity including adhesion is presumed to improve more by formation of the precise three-dimensional network structure by an epoxy resin, silica, and zeolite which were especially described above.

[0046]

[Effect of the Invention]By blending zeolite powder, compared with conventional synthetic coating material, the synthetic coating material of this invention can be chemical, and can raise mechanical properties greatly. When it replaced with and blends with expensive silica powder, alumina powder, etc., according to the substitution rate, it was made to as or improve, and also [above mentioned / chemical and / which maintained mechanical properties] a product price can be reduced. If the amount of [by combination of zeolite powder] raw material cost rise also takes that the total amount of a paint increases into consideration since zeolite powder is cheap even when zeolite powder is blended as an extender, a product price can be rather maintained to below

equivalent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324847

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 9 D 201/00
7/12
163/00

識別記号

F I
C 0 9 D 201/00
7/12
163/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-135268

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 592263920

株式会社ニッケーコー
静岡県清水市宮加三789番地

(72) 発明者 桑原 秀行

埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡3-10-5

(74) 代理人 弁理士 吉田 芳春

(54) 【発明の名称】 合成樹脂塗料

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂塗料の化学的及び機械的性質を向上させるとともに、その製品価格を低下させる。

【解決手段】 2液型のエポキシ樹脂塗料に、更に増量剤として粒径が1～50 μ mの安価なゼオライト粉末を5～70重量部の範囲で含有させる。このエポキシ樹脂塗料をアミン系硬化剤とともに塗布し、硬化させた場合、ゼオライト中のSi原子とエポキシ環との間で3次元架橋反応が生じるため、強固で緻密な塗膜が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗膜形成要素として合成樹脂を含有する合成樹脂塗料に、更にゼオライト粉末が含有されていることを特徴とする合成樹脂塗料。

【請求項2】 合成樹脂塗料が有機溶剤系のものであり、ゼオライト粉末が脱水されたものである請求項1記載の合成樹脂塗料。

【請求項3】 更に、金属酸化物粉末が含有されている請求項1又は2記載の合成樹脂塗料。

【請求項4】 塗膜形成要素としてグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と金属酸化物粉末が化学的に結合されてなるプレポリマーを含有するエポキシ樹脂塗料に、更に脱水ゼオライト粉末が含有されていることを特徴とするエポキシ樹脂塗料。

【請求項5】 金属酸化物粉末が、シリカ粉末又はアルミナ粉末である請求項4記載のエポキシ樹脂塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来の合成樹脂塗料が有している化学的及び機械的性質が更に向上された合成樹脂塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、塗膜形成要素として熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のような合成樹脂を含有する合成樹脂塗料が、各種分野において汎用されている。この合成樹脂塗料により形成される塗膜が発現する諸特性、例えば、薬品等に対する抵抗性等の化学的性質、塗膜の基材への密着性等の機械的性質は、使用された塗膜形成要素の特性によって定まるものである。

【0003】合成樹脂塗料における塗膜の諸特性を更に向上させるため、塗膜形成要素となる合成樹脂とともに、可塑剤、充填剤等の各種添加剤が塗料中に配合されているが、これらのなかでも特にシリカ、アルミナ等の充填剤は合成樹脂塗料の化学的及び機械的性質の改質材料として重要な成分である。

【0004】また、シリカ、アルミナ等を単に充填剤として配合するだけでなく、これらをグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と化学的に結合させたプレポリマーを塗膜形成要素とするエポキシ樹脂塗料が知られている（国際公開番号W090/08168及び「配管と装置」、1996年8月号、第8～12頁、三幸企画社参照）。このエポキシ樹脂塗料をアミン系硬化剤の存在下で反応させると三次元架橋反応を起こして、高架橋密度をもつ強固な塗膜を形成し、それにより前記諸特性をより向上させることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】合成樹脂塗料の塗膜が有する諸特性を向上させる目的で各種添加剤を配合した場合、当然のように添加剤の種類及び配合量に応じて製品価格が上昇してしまう。特に、上記したエポキシ樹脂

塗料も含めて高価格のシリカ、アルミナ等を配合した場合には製品価格の上昇幅が大きくなってしまい、需要者に大きな負担を強いることになる。よって、エポキシ樹脂塗料を初めとする各種合成樹脂塗料が有している優れた諸特性を維持又は向上させるとともにその製品価格を引き下げること、優れた諸特性を向上させるとともにその製品価格を維持することが、各種分野における利用者から切望されている。

【0006】本発明は、各種合成樹脂塗料における化学的及び機械的性質等をより向上させるか又はそのまま維持するとともに、製品価格を維持又は低下させることができる合成樹脂塗料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明は、塗膜形成要素として合成樹脂を含有する合成樹脂塗料に、更にゼオライト粉末が含有されていることを特徴とする合成樹脂塗料（以下「第1発明」という）を提供する。

【0008】上記目的を達成するため、請求項2記載の発明は、合成樹脂塗料が有機溶剤系のものであり、ゼオライト粉末が脱水されたものである請求項1記載の合成樹脂塗料を提供する。

【0009】上記目的を達成するため、請求項3記載の発明は、更に、金属酸化物粉末が含有されている請求項1又は2記載の合成樹脂塗料を提供する。

【0010】上記目的を達成するため、請求項4記載の発明は、塗膜形成要素としてグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と金属酸化物粉末が化学的に結合されてなるプレポリマーを含有するエポキシ樹脂塗料に、更に脱水ゼオライト粉末が含有されていることを特徴とするエポキシ樹脂塗料（以下「第2発明」という）を提供する。

【0011】上記目的を達成するため、請求項5記載の発明は、金属酸化物粉末が、シリカ粉末又はアルミナ粉末である請求項4記載のエポキシ樹脂塗料を提供する。

【0012】なお、以下において「本発明の合成樹脂塗料」という場合には、第1発明の合成樹脂塗料及び第2発明のエポキシ樹脂塗料を含む意味で用いるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】まず、第1発明について説明する。第1発明の合成樹脂塗料は、塗膜形成要素として合成樹脂を含有するものであり、有機溶剤系及び水系のいずれでもよい。このような合成樹脂塗料としては、フェノール樹脂塗料、アルキド樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、塩化ビニル樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂のような不飽和樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、エマルション塗料、水溶性樹脂塗料及びこれらの変性物等を挙げることができる。

【0014】第1発明の合成樹脂塗料には、更にゼオラ

イト粉末が含有されている。第1発明で用いるゼオライトは沸石とも称される天然又は合成の結晶性含水アルミノ珪酸塩で、三次元網目構造をなしており、その無数の空孔中にアルカリ金属、アルカリ土類金属、水分子が含まれているものである。第1発明において、有機溶剤系の合成樹脂塗料にゼオライト粉末を配合する場合には、ゼオライト粉末が含水状態のままであると、硬化阻害を起こしたり、例え硬化したとしても、はじき、膨れ、浮き等の問題が塗膜に生じる。よって、有機溶剤系の合成樹脂塗料にゼオライト粉末を配合する場合には、必ず加熱等の適当な手段により脱水したゼオライト粉末を用いる。この脱水ゼオライト粉末とは、水分をまったく含まない状態のものであることはもちろん、前記問題を発生しない程度にまで減水された状態のものも含むものである。なお、水系の合成樹脂塗料にゼオライト粉末を配合する場合には、含水ゼオライト粉末であっても、脱水ゼオライト粉末であってもよい。

【0015】第1発明で用いるゼオライト粉末の粒径は、通常は約0.1～50 μ mが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。例えば、通常は塗膜表面に凹凸が生じないように塗膜厚み未満になるように調整するが、2度塗り以上するような場合には、下層の表面にあえて凹凸を形成し、下層と上層とのかみつきをよくして結合力を高めるようになすこともできる。また、そのほかにも、光を乱反射させて艶消し効果を得る等の目的のため、最外層に凹凸が生じるようになすこともできる。よって、これらのような場合には、ゼオライト粉末の粒径を、塗膜厚みを超える前記範囲外の所望の粒径に調整することができる。

【0016】第1発明の合成樹脂塗料におけるゼオライト粉末の配合量は、塗料の種類及び用途に応じて適宜選択されるものであるが、通常は、配合対象となる合成樹脂塗料全量に対して1～100重量部、好ましくは5～70重量部である。

【0017】第1発明においては、上記した合成樹脂塗料に対して、添加剤として金属酸化物粉末を含有させることができる。この金属酸化物粉末としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化モリブデン等の粉末を挙げることができるが、これらのなかでもシリカ粉末、アルミナ粉末、マグネシア粉末が好ましい。これらの金属酸化物粉末の粒径は、塗料の種類及び用途に応じて異なるものであるが、通常は1～10 μ m程度である。

【0018】第1発明の合成樹脂塗料における金属酸化物粉末の配合量は特に制限されるものではなく、通常は、塗膜形成要素である合成樹脂重量100重量部に対して約20～80重量部が好ましい。

【0019】次に、第2発明について説明する。第2発明のエポキシ樹脂塗料は、塗膜形成要素としてグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と金属酸化物粉末が化学的に

結合されてなるプレポリマーを含有するものである。

【0020】塗膜形成要素となるプレポリマーは、例えば、国際公開番号WO90/08168の実施例1～5の記載にしたがい、次の製造方法により得ることができる。まず、反応容器に低分子量のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と触媒を投入し、加熱下において反応させる。次に、反応容器に金属酸化物粉末を投入し、攪拌しながら加熱を継続し、所要時間後に反応を終了させ、プレポリマーを得る。

【0021】このプレポリマーの製造において用いる低分子量のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等を挙げることができる。また、触媒としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール等を挙げることができる。更に、金属酸化物粉末としては、第1発明で用いたものと同様のものを挙げることができるが、それらのなかでもシリカ粉末、アルミナ粉末、マグネシア粉末が好ましい。

【0022】このようなプレポリマーを塗膜形成用として含有するエポキシ樹脂塗料としては、商品名セラプロテックス（株式会社ニッケーコー）として知られている各種製品、例えば、セラプロテックスC2033、C2131を挙げることができる。

【0023】第2発明のエポキシ樹脂塗料には、更にゼオライト粉末が含有されている。このゼオライト粉末としては、第1発明のものと同様のものを用いることができる。第2発明におけるゼオライト粉末の配合量は、配合対象となるエポキシ樹脂塗料100重量部に対して1～100重量部、好ましくは5～70重量部、特に好ましくは30～50重量部である。

【0024】本発明の合成樹脂塗料には、上記各成分のほかにも、通常合成樹脂塗料に配合される成分、例えば、有機又は無機顔料、乾燥剤、重合触媒、湿潤剤、顔料分散剤、フラッディング防止剤、顔料沈降防止剤、増粘剤、チキソトロピック剤、たれ止め剤、レベリング剤、泡消し剤、はじき防止剤、フローティング防止剤、可塑剤、皮張り防止剤、すり傷防止剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、稀釈溶剤を配合することができる。

【0025】本発明の合成樹脂塗料は、塗料中に、含水又は脱水ゼオライト粉末を、そのまま又は溶剤などに投入して、分散混合することにより得ることができる。

【0026】本発明の合成樹脂塗料の使用に際しては、スプレー塗り法、刷毛塗り法、ローラー塗り法等の公知の塗布方法を適用することができる。また、必要に応じて、塗布対象物の表面に対して、脱脂処理をしたり、サンドブラスト処理等による粗面化などの前処理をすることができるほか、プライマー等により下地塗装をすることもできる。

【0027】本発明の合成樹脂塗料において含有されているゼオライトは多方体格子状の構造を有している。で、塗膜形成時において、前記格子の各Si原子が合成樹脂塗料の側鎖等と結合するものと推定される。請求項1乃至3に対応する合成樹脂塗料、例えば、塩化ビニル系樹脂塗料の場合は、塗膜を形成するポリマーが線状構造であるが、ゼオライトを含有させることにより、ゼオライト中のSi原子が架橋剤的役割を果たして、前記線状ポリマー同士間で三次元網状構造を形成させるものと推定される。また、エポキシ樹脂塗料やウレタン樹脂塗料の場合にはもともと三次元網状構造の塗膜を形成するが、これにゼオライト中のSi原子の結合が加わり、より密度の高い三次元網状構造が形成されるものと推定される。更に、請求項4又は5に対応する合成樹脂塗料、例えば、従来の技術の欄においても説明したとおり、シリカ、アルミナ等をグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と化学的に結合させたプレポリマーを塗膜形成要素とするエポキシ樹脂塗料の場合においても、ゼオライト中のSi原子の架橋剤的作用により、いっそう密度の高い三次元網状構造が形成されるものと推定される。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0029】実施例1

市販の2液型エポキシ樹脂塗料（ビスフェノールAジグリシジルエーテル；常温硬化型）に対して、40重量%となる量の予め脱水処理したゼオライト粉末（市販の合成ゼオライトの粒径を1～50 μ mに調整したもの）を、前記エポキシ樹脂塗料に対して10重量%となる量のシンナーに分散したのち、添加し混合して、本発明の合成樹脂塗料としてエポキシ樹脂塗料を得た。

【0030】このエポキシ樹脂塗料を脱脂及び粗面処理したステンレス板に刷毛塗り法により2度塗りし、常温で放置して完全に硬化させた（アミン系硬化剤を使用。塗膜厚み約250 μ m）。なお、比較例1として前記した市販のエポキシ樹脂塗料を用い、同様に塗布、硬化させた（塗膜厚み約250 μ m）。その結果、密着性（JISK5400-1990, 8.7付着強さ）及び硬度（鉛筆硬度；JISK5400-1990, 8.4.1試験機法）において、本発明のエポキシ樹脂塗料により形成された塗膜の方が、下記表1に示すとおり、大幅に数値が向上していた。

【0031】

【表1】

	比較例1	実施例1
密着性 (N/cm ²)	8	15
硬度	2H	4H

【0032】このように本発明のエポキシ樹脂塗料により形成された塗膜の機械的性質が大幅に向上した理由に

ついては、硬化時において、硬化反応とともにゼオライトのSi原子とエポキシ樹脂のオキシラン基との間で三次元的架橋反応が生じたためであると推定される。

【0033】実施例2

実施例1で用いた市販のエポキシ樹脂塗料に対して、予め脱水処理したゼオライト粉末（粒径1～50 μ m）及びシリカ粉末（粒径1～10 μ m）をシンナーに分散させたのち、添加し混合して、本発明の合成樹脂塗料としてエポキシ樹脂塗料を得た。なお、エポキシ樹脂塗料に対する配合量は、ゼオライト粉末は40重量%で、シリカ粉末は40重量%とした。

【0034】実施例3

実施例1で用いた市販のエポキシ樹脂塗料に対して、予め脱水処理したゼオライト粉末（粒径1～50 μ m）及びシリカ粉末（粒径1～10 μ m）をシンナーに分散させたのち、添加し混合して、本発明の合成樹脂塗料としてエポキシ樹脂塗料を得た。なお、エポキシ樹脂塗料に対する配合量は、ゼオライト粉末は50重量%で、シリカ粉末は30重量%とした。

【0035】実施例2及び3のエポキシ樹脂塗料を用いて実施例1と同様にして塗膜を形成し、その硬度、密着性を測定したところ、実施例1のものと同様以上の結果が得られた。これは、硬化時において、硬化反応とともにエポキシ樹脂中のオキシラン基とシリカ及びゼオライトのSi原子との間で三次元架橋反応が生じたためであると推定される。よって、実施例1～3の結果から、エポキシ樹脂塗料の添加剤として用いた高価なシリカの一部又は全部を安価なゼオライトで代替できることが明らかとなった。

【0036】実施例4

エポキシ樹脂塗料として商品名エポトートYD-128（東都化成株式会社；常温硬化型）を用い、これにシンナーに分散させた粒径0.1～50 μ mのゼオライト粉末及びシリカを添加したのち、混合して、2液型のエポキシ樹脂塗料を得た。このエポキシ樹脂塗料の組成は、ゼオライト粉末を除いた成分の組成をエポキシ樹脂50重量%、シリカ粉末40重量%及びシンナー10重量%とし、ゼオライト粉末はそれら全体重量に対して40重量%になる量を用いた。なお、ゼオライト粉末は、予め脱水処理したものをを用いた。

【0037】比較例2

エポキシ樹脂塗料（商品名エポトートYD-128）にシンナーを添加し、2液型のエポキシ樹脂塗料を得た。このエポキシ樹脂塗料の組成は、エポキシ樹脂50重量%、シリカ粉末40重量%及びシンナー10重量%とした。

【0038】試験例1

実施例4及び比較例2のエポキシ樹脂塗料を用いて、化学的及び機械的性質について下記の方法により試験した。

【0039】(試験方法)実施例4及び比較例2のエポキシ樹脂塗料を約10重量%のアミン系硬化剤(商品名G-645;東都化成株式会社)と混合したのち、脱脂処理したステンレス板の表面に刷毛塗り法により2度塗りした。その後、常温で5日間乾燥させ、完全に硬化させて試験板を得た。このときの塗膜厚みは約250 μ mであった。これらについて耐薬品性、密着性、硬度及び耐熱性を試験した。結果を表2に示す。

【0040】(耐薬品性)50%水酸化ナトリウム溶液及び98%硫酸溶液中に、各試験板を常温で24時間浸漬した場合の変化を観察した。判定は、試験板を取り出した直後及び2時間放置したのち、目視により観察し、*

比較例2

耐薬品性	
50%NaOH	異常なし
98%H ₂ SO ₄	異常あり
密着性(N/cm ²)	10
硬度	3H

【0042】表2の結果から明らかなとおり、ゼオライト粉末を含有する実施例4のエポキシ樹脂塗料により得られた塗膜の方が、ゼオライト粉末を含有しない比較例2の場合と比べて、耐薬品性、密着性、硬度において優れていた。よって、この結果から、塗膜形成用としてプレポリマーを含有するエポキシ樹脂塗料において、安価なゼオライト粉末を増量剤として使用できることが明らかとなった。

【0043】合成例1

請求項4記載の塗膜形成要素となるプレポリマーを次の方法により製造した。まず、液状のレゾルシノールのジグリシジルエーテル2724gと2-エチル-4-メチルイミダゾール(触媒)4.09gを、排気システム及び高速攪拌機を備えた反応容器に入れた。次に、80℃まで昇温しながら、攪拌した。80℃になったのち、平均粒径4 μ mのシリカ粉末3405gを反応容器中に添加した。次に、3000rpmで攪拌しながら、150℃で3時間加熱した。溶液が変色したのち加熱を停止し、更に1時間攪拌を続けた。その後、反応物を取り出し、目的とするプレポリマーを得た。

【0044】合成例2

請求項4記載の塗膜形成要素となるプレポリマーを次の方法により製造した。まず、液状のビスフェノールAのジグリシジルエーテル2724gと2-エチル-4-メチルイミダゾール(触媒)4.09gを、排気システム及び高速攪拌機を備えた反応容器に入れた。その後、合成例1と同様にして、目的とするプレポリマーを得た。

【0045】実施例5

商品名セラプロテックスC2033(2液型の常温硬化※

*試験板の塗膜に、膨れ、割れ、はがれ、穴、軟化を認めず、浸漬液の着色や濁りがなく、試験前の試験片と比べて、つやの変化や変色の程度が大きい場合を異常なしとし、いずれか一つ以上に該当した場合を異常ありとした。

(密着性)JISK5400-1990, 8.7付着強さにより求めた。

(硬度)JISK5400-1990, 8.4.1試験機法により測定した。

【0041】

【表2】

実施例4

異常なし
異常なし
18
5H

※型エポキシ樹脂塗料;塗膜形成要素として合成例1又は2に相当するプレポリマーを含有する)を用い、これにシンナーに分散させた粒径0.1~50 μ mのゼオライト粉末を添加したのち、混合して、2液型のエポキシ樹脂塗料を得た。このエポキシ樹脂塗料の組成は、エポキシ樹脂50重量%、ゼオライト粉末40重量%及びシンナー10重量%とした。なお、ゼオライト粉末は、予め脱水処理したものをを用いた。この塗料について試験例1と同様にして同一厚みの塗膜を形成し、試験をしたところ、耐薬品性(98%硫酸溶液等)は変化がなく、密着性は向上した。セラプロテックスC2033は、硬度9Hで、各種薬品に対しても異常なしとして測定限界以上の優れた評価を得ている製品であるが、実施例5の塗料もこのセラプロテックスC2033と同等の評価が得られ、特に上記したようなエポキシ樹脂、シリカ及びゼオライトによる緻密な三次元網状構造の形成により、密着性を含めた強度はより向上しているものと推定される。

【0046】

【発明の効果】本発明の合成樹脂塗料は、ゼオライト粉末を配合することにより、従来の合成樹脂塗料に比べて化学的及び機械的性質を大きく高めることができる。また、高価なシリカ粉末、アルミナ粉末等に代えて配合した場合には、その置換割合に応じて、前記した化学的及び機械的性質を維持させたまま又は向上させた上に製品価格を低下させることができる。更に、ゼオライト粉末を増量剤として配合した場合でも、ゼオライト粉末は安価であるため、ゼオライト粉末の配合による原料費上昇も塗料の総量が増加することを考慮すれば、むしろ製品価格を同等以下に維持できるようになる。